[Previous Doc](#)[Next Doc](#)
[First Hit](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

L2: Entry 62 of 77

File: JPAB

Jun 18, 1999

PUB-NO: JP411160261A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11160261 A

TITLE: DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER

PUBN-DATE: June 18, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAKAMURA, NOBUTAKA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SEIKO INSTRUMENTS INC

APPL-NO: JP09330650

APPL-DATE: December 1, 1997

INT-CL (IPC): G01 N 25/20

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain differential heat flow signals of good stability and good responsivity by measuring a heat flow excessively generated or absorbed by a sample as compared with a reference when a temperature is changed at a constant speed.

SOLUTION: A sample on a detector 3, a sample and a reference in reference containers 1, 2 are controlled in temperature by a furnace temperature control circuit 8 through a heat reservoir 5 to agree with a program temperature. When a temperature difference is brought about between the sample and reference, a sum and a difference of an output from a differential heat compensation operation circuit 13 which is a resistance value detected by the detector 3 and passed through a resistance comparison circuit 12 and an output from a temperature comparison operation circuit 11 are operated by an adder 14 and a subtractor 16. A power supplied to a heater is adjusted so that the temperature difference is returned to 0 via a reference heater current control circuit 15, a sample heater current control circuit 17. An operator 18 outputs from the power difference a differential heat flow signal whereby a drift is hard to occur. A heat flow excessively generated, absorbed by the sample in comparison with the reference is measured. When the sample shows a transition, the supplied power is controlled immediately to return the temperature difference to 0. The differential heat flow signal of good stability and good responsivity is obtained.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-160261

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) IntCl.⁴

識別記号

F I

G 0 1 N 25/20

G 0 1 N 25/20

E

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-330650

(22) 出願日 平成9年(1997)12月1日

(71) 出願人 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(72) 発明者 中村 信隆

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコーインスツルメンツ株式会社内

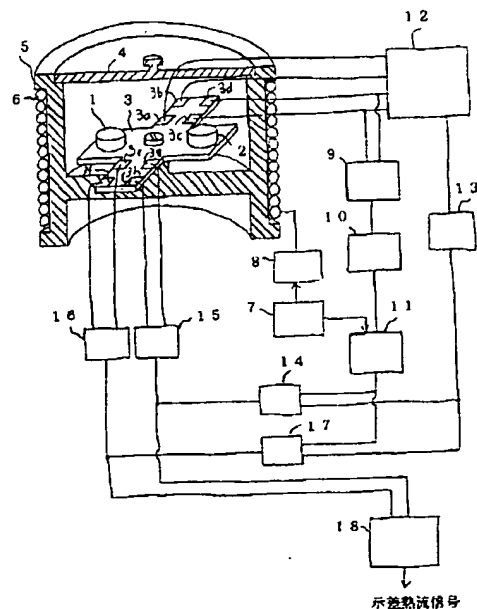
(74) 代理人 弁理士 林 敬之助

(54) 【発明の名称】 示差走査熱量計

(57) 【要約】

【課題】 ドリフトが小さく応答性に優れた示差走査熱量計を提供すること。

【解決手段】 試料温度はプログラム温度に従い炉温度制御器で粗制御されると同時に、検出器温度制御器により精密に温度制御される。また、試料と参照に温度差が生じると、示差熱補償回路により直ちに温度差が零に復帰するように試料と参照の近傍に個別に設けられたヒータへの供給電力が調節され、供給電力の差が示差熱流として出力される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱良導体から成り内部に試料を収納するための空間を有する熱溜と、前記熱溜の内部に固定され金属抵抗体による対称な回路パターンが施された絶縁基板から成る検出器と、前記検出器内の金属抵抗体の抵抗値を検出することにより検出器の温度を測定する温度測定回路と、前記検出器内の対称な一対の金属抵抗体回路の抵抗値を比較することにより検出器に載置された試料と参照との温度差を検出する示差熱検出回路と、時間ごとの温度目標値を出力するプログラム温度関数発生器と、前記プログラム温度関数発生器の出力に応じて前記熱溜の温度を制御する熱溜温度制御器と、前記プログラム温度発生器の出力と前記温度測定回路の出力との比較結果に基づき前記検出器内の金属抵抗体回路に流す電流値を制御することにより前記検出器の温度を制御する検出器温度制御器と、前記示差熱検出回路の出力が飽えず零に戻るよう前記検出器内の対称な一対の金属抵抗体の各に適切な電流を流すための示差熱補償回路とを備え、熱流束型の低ドリフト性と入力補償型の高応答性を両立させることを特徴とする示差走査熱量計。

【請求項2】 前記検出器の温度は前記プログラム温度関数発生器の出力であるプログラム温度に一致するように負帰還制御され、前記熱溜の温度は前記プログラム温度関数発生器の出力であるプログラム温度に対して絶対温度で80%と100%の間になるように負帰還制御されることを特徴とする請求項第1項記載の示差走査熱量計。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は試料の物理的または化学的な性質が温度につれてどのように変化するかを測定する熱分析装置に関する。特に、温度を定速で変化させたとき、参照物質に比べ試料が余分に発生または吸収する熱流を測定し分析する示差走査熱量計に関する。

【0002】

【従来の技術】示差走査熱量計は、試料と参照（熱的に安定な基準物質で通常、アルミナなどが用いられる）を対称的に配置し、両者の温度を一定の速度で変化させたときに参照物質に比べて試料が余分に発生または吸収する熱流を示差的に検出し分析するための装置である。

【0003】試料の温度を定速で上げる場合、試料の熱容量が大きくなるに従って試料による熱吸収が増える。すなわち、示差熱流信号の絶対値は大きくなる。このとき、示差熱流信号の絶対値は、試料・参照間の熱容量差と昇温速度とに比例することから、既知の昇温速度、参照熱容量を元に示差熱流信号から試料の熱容量を知ることができる。

【0004】一方、試料が融解する際には一時的に試料による熱吸収が大きくなり、時系列的に記録された、示差熱流信号をグラフ化すると、示差熱流信号は吸熱ピー

クを描く。また、同様な記録方法に従えば、試料に結晶化が生じると、示差熱流信号は発熱ピークを描く。単位時間が一定の長さに対応するように設定された時間軸に対して描かれたこれら吸発熱ピークの面積は、試料が転移に際して放出または吸収した熱量（転移熱）に比例するため、あらかじめ既知の転移熱を測定し信号値を校正しておけば、示差熱流信号から容易に試料の転移熱を求めることができる。

【0005】以上のような有用な性質を持つ示差熱流信号を得るため、示差走査熱量計が様々な材料の分析に広く用いられている。従来の示差走査熱量計は、以下の2種類に大別される。一方は入力補償型と呼ばれている。それは、対称に形成された試料用と参照用の二つの独立した熱量計が組み合わされて成り、それぞれ、抵抗体温度センサーと熱流フィードバック用のヒータとを備えている。両温度センサーで検出される温度の平均値は、温度プログラム器の定速で変化する温度出力と比較され、両者が一致するように熱流フィードバック用のヒータにより二つの熱量計が加熱される。また、両温度センサーの温度出力に差が生じると、差が零に戻るよう直ちに両ヒータの電力が加減される。このとき、両ヒータに毎秒供給される電力の差は、示差熱流信号として記録される。

【0006】他方は熱流束型と呼ばれている。それは、熱良導体で形成された熱溜の内部に試料用と参照用の温度センサーが対称な相等しい熱流路を形成するように固定されている。熱溜の温度は、温度プログラム器の定速で変化する温度出力と比較され、両者が一致するように熱溜に巻かれたヒータによりフィードバック制御される。試料と参照の間の温度差は示差熱電対により検出される。このとき、試料・参照間の温度差を熱溜・試料間の熱抵抗で割ると、電位差を抵抗で割って電流が求められるのと類似の要領で、試料と参照への熱流の差である示差熱流を求めることができる。すなわち、熱流束型示差走査熱量計では、試料・参照間の温度差を表す示差熱電対の出力を適切に増幅し、示差熱流信号として出力および記録する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】入力補償型の示差走査熱量計は応答性に優れており、2秒以下の熱補償時定数を実現できる。しかし、ベースライン性能に関しては、熱流束型の示差走査熱量計ほどの安定性は得られにくかった。この最大の理由は、入力補償型センサーが測定中周囲部材と大きな温度差を生じる結果、絶えずセンサーから外界へ比較的大量の熱リークを発生しベースラインにおけるドリフト要因となるためである。

【0008】一方、熱流束型の示差走査熱量計はベースライン安定性に優れているが、通常、3秒を越える熱補償時定数を持つため、熱流信号のピークが鈍る、複数ピークの分離が悪くなるなどの欠点を有していた。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、熱良導体から成り内部に試料を収納するための空間を有する熱溜と、前記熱溜の内部に固定され金属抵抗体による対称な回路パターンが施された絶縁基板から成る検出器と、前記検出器内の金属抵抗体の抵抗値を検出することにより検出器の温度を測定する温度測定回路と、前記検出器内の対称な一对の金属抵抗体回路の抵抗値を比較することにより検出器に載置された試料と参照との温度差を検出する示差熱検出回路と、時間ごとの温度目標値を出力するプログラム温度関数発生器と、前記プログラム温度関数発生器の出力に応じて前記熱溜の温度を制御する熱溜温度制御器と、前記プログラム温度発生器の出力と前記温度測定回路の出力との比較結果に基づき前記検出器内の金属抵抗体回路に流す電流値を制御することにより前記検出器の温度を制御する検出器温度制御器と、前記示差熱検出回路の出力が絶えず零に戻るよう前記検出器内の対称な一对の金属抵抗体の各に適切な電流を流すための示差熱補償回路と、を備えている。

【0010】試料と参照は、プログラム温度に応じて温度制御される熱溜から検出器を介した熱伝導により大まかに温度制御される。また、参照温度は検出器温度制御器によりプログラム温度に一致するように精密に温度制御される。さらに、試料と参照に温度差が生じると、示差熱補償回路により直ちに温度差が零に復帰するように試料と参照の近傍に個別に設けられたヒータへの供給電力が調節される。

【0011】この結果、試料・参照とも、プログラム温度に従って温度制御され、試料の参照に比べた吸発熱の差異は、試料と参照の近傍に個別に設けられたヒータへの供給電力の差として検出され、示差走査熱量計の機能を果たす。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態を図面に示した実施例に基づき説明する。図1中、1は試料入りの試料容器であり、2は熱的に安定な参照物質を入れた参照容器である。試料容器1、参照容器2は、白金による回路パターンが施された十文字状のアルミナ平板からなる検出器3に載置されている。検出器3は、その中心部をインコネル製のネジにより、円筒状で断面がほぼH字形状をなす銀製の熱溜5の中央部にネジ止めされている。熱溜5の上部には銀製の熱溜蓋4が設けられ、熱溜5と熱溜蓋4により試料容器1、参照容器2および検出器3が包まれている。熱溜5の側面には、絶縁被覆を施された炉温制御ヒータ6が巻かれている。

【0013】熱分析のためのプログラム温度信号を発生するプログラム温度関数発生器7には炉温制御回路8が接続されている。そして、炉温制御回路8は、炉温制御回路8に接続された炉温制御ヒータ6の出力を適切に調

節して熱溜5の温度がプログラム温度関数に対応して変化するように制御する。一方、検出器3には、試料側測温抵抗端子3aと3b、参照側測温抵抗端子3cと3d、試料側補償ヒータ端子3eと3f、参照側補償ヒータ端子3gと3hからなる計8個の端子が設けられている。

【0014】また、検出器3の詳細は、図2に示すとおり、各端子3a～3hの他に、試料側と参照側に分かれて、試料側には試料側測温抵抗パターン31と試料側補償ヒータパターン33、参照側には参照側測温抵抗パターン32と参照側補償ヒータパターン34が施されている。各パターン31～34の表面は軸素（図示せず）による薄膜状のコーティングが施され、表面の絶縁性が保たれている。各端子3a～3hには小孔が設けられ、銀製1.6mmのネジとナット（図示せず）により銀製リード線が各端子3a～3hに、それぞれ機械的に固定されている。なお、各端子3a～3hへのリード線接続については、耐熱性を考慮し、高温銀ろうであるBAg-8などを用いたろう付け処理に置き換えることもでき

【0015】図1に示したとおり、参照側測温抵抗端子3c、3dは抵抗検出回路9に接続され、抵抗検出回路9は抵抗/温度変換器10に接続されている。プログラム温度関数発生器7と抵抗/温度変換器10は温度比較演算回路11に接続されている。試料側測温抵抗端子3a、3b、参照側測温抵抗端子3c、3dはいずれも抵抗比較回路12に接続され、抵抗比較回路12は示差熱補償演算回路13に接続されている。

【0016】温度比較演算回路11と示差熱補償回路13とは加算器14および減算器16に、それぞれ、接続されている。加算器14は参照側ヒータ電流制御回路15に接続されており、減算器16は試料側ヒータ電流制御回路17に接続されている。各ヒータ電流制御回路15、17の出力は、参照側補償ヒータ端子3gと3h、および、試料側補償ヒータ端子3eと3fに送られ、それぞれの両端子間に流れる電流を制御している。したがって、参照側ヒータ電流制御回路17と試料側ヒータ電流制御回路15は、試料の温度が参照に比べて高くなると、参照側補償ヒータ端子3g、3h間に流れる電流値を増加させると同時に、試料側補償ヒータ端子3e、3f間に流れる電流値を減少させる形で動作する。

【0017】演算器18は、試料側ヒータ電流制御回路15と参照側ヒータ電流制御回路17に接続され、両回路15、17の出力に基づき、試料側測温抵抗パターン31と参照側測温抵抗パターン32でそれぞれ消費される時間当たりの消費電力の差を算出し、示差熱流信号として出力する。次に、図1に示す装置の動作について説明する。

【0018】まず、測定者は、熱溜蓋4をあげ、測定したい試料を詰めた試料容器1と、測定しようとする温度

域で熱的な安定性が確認されている参照物質を詰めた参照容器2とを検出器3の上の所定の場所に置き、熱溜54を閉じる。次に、測定者の測定開始指示に従い、測定者により入力されたプログラム温度信号がプログラム温度関数発生器7から出力される。プログラム温度関数発生器7から出力されたプログラム温度信号の内、一系統は炉温制御回路8に送られ、炉温制御回路8の働きにより熱溜5の温度がプログラム温度に対し、絶対温度単位で92%となるように制御される。従って、熱溜5の温度は常にプログラム温度よりもやや低めに制御される。なお、室温以下での測定の際には、適宜、図示しない冷却用部材を併用するが、その場合でもやはり、熱溜5の温度はプログラム温度よりも低く制御されることに変わりはない。

【0019】熱溜5は熱良導体である銀で作られているため、熱溜5の内部に温度勾配が生じると直ちに熱の移動が起こり温度分布を解消する働きがある。熱溜5の中央部に固定された検出器3には熱溜5からの熱が伝えられ、検出器3を介して試料容器1の内部の試料と参照容器2の内部の参照物質とにそれぞれ熱が伝搬し、結果的に、試料と参照物質はそれぞれ、絶対温度単位でプログラム温度の92%に近づくように制御される。

【0020】参照容器2の温度は下部に配置された検出器3の参照側温度検出抵抗パターン32（図2参照）の抵抗値により検出される。すなわち、参照側測温抵抗パターン32の両端をなす参照側測温抵抗端子3c、3dは、抵抗検出回路9に接続されており、抵抗検出回路9で検出された抵抗値は抵抗/温度変換器10で温度信号に変換され、参照容器2の温度を表す信号となる。

【0021】プログラム温度関数発生器7が出力する温度信号と抵抗/温度変換器10が出力する温度信号は温度比較演算回路11で比較され、さらに、比較結果に対して所定の演算が施されて出力される。温度比較演算回路11の働きをより具体的に述べれば、温度関数発生器7と抵抗/温度変換器10の出力差に対して、良く知られたPID（比例・積分・微分）演算が施され、演算結果が出力される。

【0022】温度比較演算回路11の出力は加算器14、減算器16を介して、それぞれ、参照側ヒータ電流制御回路15と試料側ヒータ電流制御回路17に送られる。参照側ヒータ電流制御回路15は、参照側補償ヒータ端子3g、3hを介して、参照側補償ヒータパターン34（図2参照）に電流を流し、試料側ヒータ電流制御回路17は、試料側補償ヒータ端子3e、3fを介して、試料側補償ヒータパターン33（図2参照）に参照側と等しい電流を流す。参照側測温抵抗パターン32、抵抗検出回路9、抵抗/温度変換器10、プログラム温度関数発生器7、温度比較演算回路11、参照側ヒータ電流制御回路15、参照側補償ヒータパターン34からなる一連の構成は負帰還ループを形成しており、参照容

器2の温度をプログラム温度に一致させる働きをする。すなわち、第一の負帰還ループは、プログラム温度と参照温度の差である絶対温度単位で約8%のずれを解消するように動作する。一方、試料容器1と参照容器2の温度は、それぞれ、試料側測温抵抗パターン31（図2参照）と参照側測温抵抗パターン32との抵抗値によって検出され、抵抗比較回路12で比較される。抵抗比較回路12はブリッジ回路（図示せず）の構成となっており、抵抗比較回路12の出力信号は試料側測温抵抗パターン31と参照側測温抵抗パターン32の抵抗値の差を表している。また、抵抗比較回路12の出力である抵抗差信号は、試料容器1と参照容器2の温度差を表していることから、抵抗比較回路12の出力を良く知られた示差熱（DTA）信号として扱うこともできる。

【0023】抵抗比較回路12の出力は示差熱補償演算回路13に送られ、ここで比例演算が施（増幅）された後、加算器14と減算器16とに出力される。加算器14、減算器16は、それぞれ、温度比較演算回路11と示差熱補償演算回路13の出力同志の和と差を、おのおの、参照側ヒータ電流制御回路15と試料側ヒータ電流制御回路17に出力し、試料側補償ヒータパターン33、参照側補償ヒータパターン34への電流が制御される。試料側測温抵抗パターン31、参照側測温抵抗パターン32、抵抗比較回路12、示差熱補償演算回路13、参照側ヒータ電流制御回路15、試料側ヒータ電流制御回路17、試料側補償ヒータパターン33、参照側補償ヒータパターン34からなる一連の構成は、全体として、第二の負帰還ループを形成しており、試料容器1と参照容器2の温度を近づける働きを続け、結果的に両者の温度は常にはば一致している。

【0024】一定の速度で試料を昇温する測定の過程で、試料に熱収支を伴う転移が発生すると、試料の温度は一時的に上昇または降下が生じようとし、試料容器1と参照容器2の間に温度差が生じるが、この差は、前記第二の負帰還ループにより直ちに零に戻される。従って、試料側補償ヒータパターン33と参照側補償ヒータパターン34で消費された電力（抵抗値×電流値の二乗）の差を求めることで、試料が参照物質に比べてどれだけ余分に熱を吸収または放出したかを知ることができる。

【0025】この電力差は演算器18で算出され、示差熱流信号として出力され、試料の分析に供され、示差走査熱量計としての機能が実現される。

【0026】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、試料と参照の温度は、炉温制御器で粗制御されると同時に、検出器温度制御器によりプログラム温度に一致するように精密に温度制御される。また、試料と参照に温度差が生じると、示差熱補償回路により直ちに温度差が零に復帰するように試料と参照の近傍に個別に設けられたヒータ

7

への供給電力が調節され、供給電力の差が示差熱流として出力される。

【0027】この結果、試料や参照とそれらを取り囲む熱溜との間の温度差が小さいので、試料や参照は外界から断熱され外界との直接の熱交換が抑制され、示差熱流信号にドリフトが生じにくくなり、入力補償型の示差走査熱量計の欠点が解消されるという効果が得られる。また、試料に熱収支を伴う転移が生じた場合、示差熱補償回路により直ちに温度差が零に復帰するように試料と参照の近傍に個別に設けられたヒータへの供給電力を制御でき、さらにその際の制御パラメータである比例係数を最適に調節できるため、応答性の良い示差熱流信号が得られ、熱流束型の示差走査熱量計の欠点も併せて解消されるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

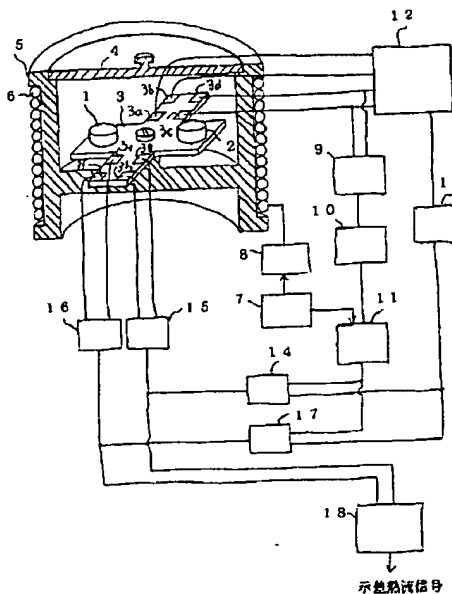
【図1】図1は本発明の一実施例を示す一部断面図入りブロック図である。

【図2】図2は実施例に用いた検出器のパターン図である。

【符号の説明】

- 1 試料容器
- 2 参照容器
- 3 検出器

【図1】



8

- 3 a、3 b 試料側测温抵抗端子
- 3 c、3 d 参照側测温抵抗端子
- 3 e、3 f 試料側補償ヒータ端子
- 3 g、3 h 参照側補償ヒータ端子
- 4 熱溜蓋
- 5 熱溜
- 6 炉温制御ヒータ
- 7 プログラム温度関数発生器
- 8 炉温制御回路
- 9 抵抗検出回路
- 10 抵抗/温度変換器
- 11 温度比較演算回路
- 12 抵抗比較回路
- 13 示差熱補償演算回路
- 14 加算器
- 15 参照側ヒータ電流制御回路
- 16 減算器
- 17 試料側ヒータ電流制御回路
- 18 演算器
- 20 3 1 試料側测温抵抗パターン
- 3 2 参照側测温抵抗パターン
- 3 3 試料側補償ヒータパターン
- 3 4 参照側補償ヒータパターン

【図2】

